

POLYESTER COATING COMPOUNDS

Patent number: JP53002536
Publication date: 1978-01-11
Inventor: ARANAMI YOSHIHARU
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- **international:** C09D5/08; C08G63/00; C08G63/68; C08G63/688; C09D167/00; C09J167/00; C09D5/08; C08G63/00; C09D167/00; C09J167/00; (IPC1-7): C08G63/68; C09D3/16; C09D3/64
- **european:**
Application number: JP19760077274 19760629
Priority number(s): JP19760077274 19760629

Report a data error here

Abstract of JP53002536

PURPOSE:The title coating compounds capable of giving flexible coating films having improved adhesion to metals, resistance to water and blocking, consisting mainly of a copolyester obtained from a specific acid component.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—2536

⑪Int. Cl.².

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和53年(1978)1月11日

C 09 D 3/64

24(3) B 815

6737—48

C 08 G 63/68 //

26(5) D 122.1

7455—45

C 09 D 3/16

24(5) B 523.1

6970—48

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ポリエステル系コーティング剤

⑮特 願 昭51—77274

⑯出 願 昭51(1976)6月29日

⑰発 明 者 新浪義治

⑱出 願 人

大津市本堅田町1300番地の1

東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜通2丁目8番

地

明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル系コーティング剤

2 特許請求の範囲

酸成分として(Ⅰ)テレフタル酸を全酸成分に対して20～80モル%有する2種類以上の芳香族ジカルボン酸、または(Ⅱ)1種以上の芳香族ジカルボン酸を全酸成分に対して20～99モル%（ただし、テレフタル酸は全酸成分に対して10モル%以上である）および脂肪族ジカルボン酸80～1モル%および(Ⅲ)全酸成分に対して0.1～10モル%のスルホネート金属塩を含有する芳香族カルボン酸および/または脂肪族カルボン酸からなる共重合ポリエステルを主成分とするポリエステル系コーティング剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は特に金属に対して著しく密着性に優れ、しかも耐水性、耐プロツキング性に優れるとともに塗膜が適当に硬くて、さらにかかりの可撓性を

有するポリエステル系コーティング剤に関するものである。

現在、清涼飲料およびビール等の缶詰の缶内面あるいは缶外面には主として腐食防止、印刷性向上を目的としてコーティング剤が一般に塗布されている。これらのコーティング剤としては、用途によつて種々の樹脂（例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂）が使い分けられている。耐熱性と加工性を満足させるためには一般にエポキシ樹脂あるいはフェノール樹脂の如き熱硬化性樹脂と塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂の如き熱可塑性樹脂とが併用されている。しかしながら、現在使用されている上記樹脂はいずれも可撓性が不足していたり、あるいは透湿性が充分でない為コーティング層に亀裂が入つたり、腐食しやすい等の欠点を有している。

本発明者はこのような欠点に着目して塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂などの従来の熱可塑性樹脂以上の可撓性を有し、且つ金属に対する密着性に著しく優れ、しかも充分な樹脂硬度と低透湿

性を有するコーティング剤を提供するために鋭意検討を重ねた結果本発明に到達した。すなわち本発明は酸成分として(I)テレフタル酸を全酸成分に対して20~80モル%有する2種以上の芳香族ジカルボン酸、または(II)1種以上の芳香族ジカルボン酸を全酸成分に対して20~99モル%(ただし、テレフタル酸は全酸成分に対して10モル%以上である)および脂肪族ジカルボン酸80~1モル%および(III)全酸成分に対して0.1~10モル%のスルホネート金属塩を含有する芳香族カルボン酸および/または脂肪族カルボン酸からなる共重合ポリエステルを主成分とするポリエステル系コーティング剤である。

本発明の共重合ポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等であり、脂肪族ジカルボン酸成分としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等が挙げられる。また、スルホネート金属塩を含有する芳香族カルボン酸および/または脂肪族カル

スルホネート金属塩を含有する芳香族ジカルボン酸および/または脂肪族カルボン酸成分の量が、0.1モル%未満であると生成する共重合ポリエステルの硬度が向上せず金属への密着性も改善されない。また10モル%を越えると熔融粘度の上昇が著しいため熔融重合法で所望の高共重合ポリエステルを得ることが困難になる。

上記スルホネート金属塩を含有するカルボン酸成分の量が全酸成分の0.1~10モル%であつても、2種以上の芳香族ジカルボン酸のうち、テレフタル酸成分が20モル%未満であると、共重合ポリエステルの軟化点が低すぎてプロフキング現象が生じ、しかも硬度が不足する。またテレフタル酸成分が80モル%を越えると、被着材、特に金属への密着性が著しく低下し、接着力も極端に低くなる。また、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸のうち芳香族ジカルボン酸が20モル%未満であると、共重合ポリエステルの軟化点が低すぎてプロフキング現象が生じ、しかも硬度も不足する。

ボン酸とはエステル形成性カルボキシ基を1個又は2個有するスルホン酸のアルカリ金属塩であつて、たとえばスルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、3-スルホ安息香酸等のアルカリ金属塩及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、特に5-スルホイソフタル酸のナトリウムあるいはカリウム塩が好ましい。

本発明の共重合ポリエステルを構成する酸成分の全酸成分に対する量は以下のとおりである。

(I)テレフタル酸 20~80モル%および

他の芳香族ジカルボン酸 80~20モル%

または

(II)テレフタル酸および他の芳香族ジカルボン酸 20~99モル%

(ただしテレフタル酸 10モル%以上)および

脂肪族ジカルボン酸 80~1モル%

および

(III)スルホネート金属塩を含有する芳香族カルボン酸および/

または脂肪族カルボン酸 0.1~10モル%好ましくは

0.5~5モル%

さらに芳香族ジカルボン酸が20~99モル%であつても、テレフタル酸が10モル%未満であると、共重合ポリエステルの硬度が不足し、プロフキング現象が生ずる。

また共重合ポリエステルを構成するアルキレングリコール成分とは、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。これらのアルキレングリコールは単独でも良いし、またアルキレングリコールと他のグリコール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、または次式(I)で示されるグリコール等とともに用いてもよい。



A: $\text{O}_2 \sim \text{O}_6$ のアルキレン基

n: 1以上の整数

m: 1以上の整数

n+m: 2~6

X : $O_1 \sim O_8$ のアルキル基、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または存在しない。

一般式(1)で表わされるグリコールとしては、たとえば2,2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(3-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕スルホン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル等が挙げられる。

また本発明の共重合ポリエステルを構成するグリコール成分については、全グリコール成分に対する量は、好ましくは以下のとおりである。

アルキレングリコール 40~100モル%

他のグリコール 60~0モル%

本発明に於ける共重合ポリエステルは還元粘度が0.2dl/g以上であることが好ましい。0.2dl/g未満のときには金属に対する密着性および共重合ポリエステルの凝集力が著しく低下するのでコーティング剤又は接着剤層の剝離及び亀裂が起る場合がある。

を本来有している樹脂の性質を損わない程度に配合してもさしつかえない。

本発明のコーティング剤の使用形態としては特に制限はなく、適当な有機溶剤に溶解して溶液状で使用したり、ホットメルト型、フィルム型、粉末状等いずれの方法でも適用でき、適宜選択すればよい。

又、被着材の材質、形状等は特に選ばず広範に使用できるが、特に金属板、ポリエステルフィルム、ポリカーボネート板、ポリアクリル板などのコーティング及び接着に用いる場合に特にその性能を十分に発揮する。

本発明の共重合ポリエステルを主成分とするコーティング剤の効果としては、従来の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体コーティング剤に比べて、耐熱性、密着性、可撓性、耐湿性に於いて優れ、しかも硬度も従来のコーティング剤に同等の性能を有する。

以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。なお、例中、単に部とあるのは重量部を意味

21 上記共重合ポリエステルはテレフタル酸と他の芳香族ジカルボン酸および必要により脂肪族ジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体とグリコールを使用し、通常のエステル交換法もしくは直接エステル化を経て重合することにより得られる。

これらの共重合ポリエステルには硬度のより一層の向上、耐熱性のより一層の向上を狙つてエポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂の如き熱硬化性樹脂を併用してもさしつかえない。

又本発明に於ける共重合ポリエステルの製造するに際しては反応を促進させる為にポリエステルの製造に通常用いられているエステル化もしくはエステル交換触媒を広汎に使用できる。又目的、要求される各種の物性により種々の改質剤、安定剤、添加剤等を適宜選択して用いることも可能である。

更に他の熱可塑性樹脂、例えばポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体ポリアミド樹脂等

する。

また各種の物性の測定は以下の方法に従つた。

○ポリマーの還元粘度

フェノール/テトラクロロエタン(6/4)の混合溶液を用い、ポリマー濃度0.1g/25mlで30℃で測定した。

○ポリマーの軟化点

ASTM E28-513T に準拠して測定した。

○密着性

アルミニウム板(1.6mm厚 脱脂済 昭和アルミKK製)上にポリマーのメチルエチルケトン/トルエン(2/8)溶液をアプリケーションで塗布し乾燥させる。又溶剤にとけにくい樹脂はホットメルトアプリケーションで塗布する(塗布厚み50~80μ)。次いでHTカーターで10mm×10mmに100分割し、セロテープを貼付し剝離試験を行つた。

◎; セロテープによる非剝離コマ数 100/100

○; " 80~100/100

△; " 50~80/100

×; " 0~50/100

○ 硬度

デュロメーターにて測定した。

○ 耐ブロッキング性

JIS K-6842に準じて測定した(50℃)。

○; ブロッキングなし

△; 凝集性ブロッキング

×; 接着性

○ T剥離接着力

2枚の試験片(厚さ100μ、大きさ7cm×6cm)の間にフィルム状の接着剤をはさみ、ポリマーの融点以上60℃の温度にて5kg/cm²、2分間ヒートシールした後、1cm巾に切断し、テンシロンを用い23℃で引張速度200mm/分にてT剥離したときの接着強度を測定した。

接着試験片; アルミ箔(日本製箔製)

○ 剪断接着力

2枚の試験片(厚さ1.6mm、大きさ1cm×10cm)の間にフィルム状の接着剤をはさみ(接着剤の接着面積; 1cm²)ポリマーの融点以上60℃の温度にて5kg/cm²、2分間ヒートシールした後、テンシロ

ンを用いて23℃および100℃にて引張速度20mm/分で2枚の試験片を接着面に対して水平にそれぞれ反対方向に引張つたときの接着強度を測定した。

接着試験片; アルミ板(昭和アルミKK製)

実施例 1

ジメチルテレフタレート 285部(1.47モル)、ジメチルイソフタレート 285部(1.47モル)5-ナトリウムスルホジメチルイソフタレート 18部(0.06モル)と1,4-ブタンジオール 446部(4.95モル)、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン 521部(1.65モル)及び亜酸チタン酸カリウム 0.55部(0.0015モル)を反応釜に投入し、窒素気流下にて160℃~220℃にてエステル交換反応を行つた。次いで220℃から260℃まで30分間をかけて昇温し、さらに260℃にて徐々に減圧にし、30分間をかけて0.1mmHg減圧とし、最終的にこの温度、減圧条件下にて1時間重合反応を行つた。このようにして得られたポリエステル(A)を各種の試験に供した。以下同様にし

て第1表に示される仕込組成のポリエステル(B)~(I)を合成した。

これらのポリエステル(A)~(I)の各物性を第2表に示す。

第 1 表

| ポリエステル | 仕 込 組 成 | | | |
|--------|---------|-----|---------|-----|
| | 酸成分 | モル比 | グリコール成分 | モル比 |
| A | DMT | 49 | BD | 75 |
| | DMI | 49 | BPA | 25 |
| | DSN | 2 | | |
| | DMT | 44 | BD | 75 |
| B | DMI | 44 | BPA | 25 |
| | SA | 10 | | |
| | DSN | 2 | | |
| | DMT | 49 | BD | 75 |
| C | SA | 49 | BPA | 25 |
| | DSN | 2 | | |
| | DMT | 10 | BD | 75 |
| | DMI | 88 | BPA | 25 |
| D* | DSN | 2 | | |
| | DMT | 49 | BD | 75 |
| | DMI | 10 | BPA | 25 |
| | DSN | 2 | | |
| E* | DMT | 49 | BD | 75 |
| | DMI | 10 | BPA | 25 |
| | DSN | 2 | | |
| | DMT | 10 | BD | 75 |
| F* | SA | 88 | BPA | 25 |
| | DSN | 2 | | |
| | DMT | 50 | BD | 75 |
| | DMI | 50 | BPA | 25 |

表中、*印は比較例を示す。

また略号は以下のものを示す。

DMT: ジメチルテレフタレート BD: 1,4-ブタンジオール

DMI: ジメチルイソフタレート

BPA: 2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン

DSN: 5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル

SA: セバシン酸

以下の表においても同じである。

第 2 表

| ポリエステル | η _{sp} /c (dl/g) | 軟化点 (℃) | 密度 (g/cm ³) | 硬度 (D) | 耐ブロッキング性 | T剥離接着力 (g/cm) | 剪断接着力 (kg/cm ²) |
|--------|------------------------------|------------|----------------------------|-----------|----------|------------------|--------------------------------|
| A | 0.705 | 162 | ◎ | 95D以上 | ○ | 1100 | 150 |
| B | 0.710 | 155 | ◎ | " | ○ | 1200 | 120 |
| C | 0.680 | 105 | ○ | 85D | ○ | 1150 | 95 |
| D* | 0.603 | 75 | △ | 75D | △ | 800 | 30 |
| E* | 0.510 | 185 | × | 95D以上 | ○ | 150 | 110 |
| F* | 0.750 | 60 | ○ | 10D | × | 550 | 10 |
| G* | 0.850 | 165 | × | 75D | ○ | 250 | 80 |

実施例 2

実施例1の共重合ポリエステル(A)と同じ仕込組成であつて、還元粘度および軟化点異なる共重合ポリエステル(A')および(A'')を合成した。

得られたポリエステル(A')および(A'')を各種の

試験に供した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

| ポリエステル 名 | η_{sp}/c (dl/g) | 軟化点 (°C) | 密着性 | 硬 度 (D) | 耐フロンキング性 | T 熱線接着力 (g/cm) | 剪断接着力 (kg/cm) |
|-------------|-------------------------|-------------|-----|------------|----------|-------------------|------------------|
| A' | 0.250 | 154 | ◎ | 95D以上 | ○ | 850 | 120 |
| A'' | 0.515 | 158 | ◎ | " | ○ | 1000 | 125 |

実施例 3

ジメチルテレフタレート 291 部 (1.5 モル)、5-
ナトリウムスルホジメチルイソフタレート 44 部
(0.15 モル)、1,4-ブタンジオール 595 部 (6.6 モル)、
および硫酸チタン酸カリウム 0.53 部 (0.0015 モル)
を反応釜に投入し、窒素気流下にて 160°C ~ 220°C
にてエステル交換反応を行つた。次いでドデカン
ジオン酸 310 部 (1.35 モル) を加え、220°C から
260°C まで 30 分間をかけて昇温し、次いで 260
°C にて徐々に減圧にし、30 分間をかけて 0.1mmHg
減圧にし、さらに 60 分間をかけて 0.1mmHg 減圧下
で重合反応を行つた。このようにして得られた
ポリエステル(H)を各種の試験に供した。

以下同様にして第4表に示される仕込組成のポ

第 5 表

| ポリエステル 名 | η_{sp}/c (dl/g) | 軟化点 (°C) | 密着性 | 硬 度 (D) | 耐フロンキング性 | T 熱線接着力 (g/cm) |
|-------------|-------------------------|-------------|-----|------------|----------|-------------------|
| H | 0.503 | 110 | ○ | 85 | ○ | 950 |
| I | 0.456 | 115 | ○ | 90 | ○ | 880 |
| J | 0.613 | 117 | ○ | 88 | ○ | 1200 |
| K | 0.651 | 70 | ○ | 75 | ○ | 1500 |
| L* | 0.510 | 60 | △ | 30 | × | 700 |
| M* | 0.753 | 123 | × | 38 | ○ | 250 |
| N* | 0.683 | 125 | × | 45 | ○ | 200 |

実施例 4

実施例3の共重合ポリエステル(H)の5-ナトリ
ウムスルホイソフタル酸ジメチルに代えて、5-
カリウムスルホイソフタル酸ジメチル (DSK と略
する)、2-ナトリウムスルホテレフタル酸ジメ
チル (TSN と略する) あるいは3-ナトリウム-
スルホ安息香酸メチル (BBN と略する) を用いて
共重合ポリエステル(O)~(Q)を合成した。

得られたポリエステル(O)~(Q)の物性を第6表に
示す。

ポリエステル(I)~(M)を合成した。これらのポリエ
ステル(H)~(M)の各物性を第5表に示す。

第 4 表

| ポリエステル 名 | 仕 込 組 成 | | | |
|-------------|---------|-----|---------|-----|
| | 酸 成 分 | モル比 | グリコール成分 | モル比 |
| H | DMT | 50 | BD | 100 |
| | DDA | 45 | | |
| | DSN | 5 | | |
| I | DMT | 50 | BD | 100 |
| | AA | 45 | | |
| | DSN | 5 | | |
| J | DMT | 50 | EG | 100 |
| | DDA | 45 | | |
| | DSN | 5 | | |
| K | DMT | 50 | PMG | 100 |
| | DDA | 45 | | |
| | DSN | 5 | | |
| L* | DMT | 10 | BD | 100 |
| | DDA | 85 | | |
| | DSN | 5 | | |
| M* | DMT | 50 | BD | 100 |
| | DDA | 50 | | |
| | DSN | 5 | | |
| N* | DMT | 50 | BD | 100 |
| | AA | 50 | | |
| | DSN | 5 | | |

表中、略号は以下のものを示す。

DDA: ドデカンジオン酸 EG: エチレングリコール

AA: アジピン酸 PMG: 1,5 - ペンタンジオール

第 6 表

| ポ リ エ ス テ ル 名 | スルホン 金属塩 | η_{sp}/c (dl/g) | 軟化点 | 密着性 | 硬 度 (D) | 耐フロン キング性 | T 熱線接着力 (g/cm) | 剪断接着力 (kg/cm) |
|---------------------------------|-------------|-------------------------|-----|-----|------------|--------------|-------------------|------------------|
| O | DSK | 0.511 | 113 | ○ | 84 | ○ | 1000 | 85 |
| P | TSN | 0.485 | 112 | ○ | 83 | ○ | 1100 | 80 |
| Q | BBN | 0.410 | 110 | ○ | 85 | ○ | 900 | 86 |

特許出願人 東洋紡織株式会社